

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **02155161 A**

(43) Date of publication of application: **14.06.90**

(51) Int. Cl.

H01M 2/16
H01M 10/06

(21) Application number: **83309711**

(22) Date of filing: **07.12.88**

(71) Applicant: **NIPPON MUKI KK**

(72) Inventor: **TANAKA AKIO**
IMOTO HARUJI
YKOMAKU SHIGEHARU

**(54) SEPARATOR FOR LEAD-ACID BATTERY AND
MANUFACTURE THEREOF**

(57) Abstract:

PURPOSE: To prevent oxidizing deterioration at high temperature by using a synthetic resin microporous sheet coated, with paraffin oil containing an antioxidant and phosphoric acid type peroxide decomposer.

CONSTITUTION: The pore surfaces and the outer surface of a synthetic resin microporous sheet are covered with paraffin oil containing an antioxidant and

a phosphoric acid type peroxide decomposer. The paraffine oil prevents the contact of the active material in a positive plate, or peroxide, with the separator sheet. At the same time, by the synergetic effect of the antioxidant and peroxide decomposer, the oxidation and chain oxidation of the separator sheet at high temperature are prevented. The high temperature oxidation deterioration of the separator sheet can be prevented.

COPYRIGHT: (C)1990,JPO&Japio

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A) 平2-155161

⑤ Int. Cl.⁵

H 01 M 2/16

10/06

識別記号

P
M
L

庁内整理番号

6435-5H
6435-5H
8222-5H

⑬ 公開 平成2年(1990)6月14日

審査請求 未請求 請求項の数 4 (全6頁)

⑭ 発明の名称 鉛蓄電池用セバレータ並びにその製造法

⑮ 特 願 昭63-309711

⑯ 出 願 昭63(1988)12月7日

⑰ 発 明 者 田 中 昭 雄 岐阜県安八郡神戸町南方317-7
⑰ 発 明 者 井 本 春 二 岐阜県不破郡垂井町府中1241-1
⑰ 発 明 者 横 幕 重 晴 岐阜県大垣市小野1-117-1
⑱ 出 願 人 日本無機株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目1番地
⑲ 代 理 人 弁理士 北村 和男

明 細 書

1 発明の名称

鉛蓄電池用セバレータ並びにその製造法

2 特許請求の範囲

1. 合成樹脂微製多孔性シートの内外面に、酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤とを含有するパラフィン系オイルを付着せしめて成る鉛蓄電池用セバレータ。
2. 該パラフィン系オイルは、0.5%以上の酸化防止剤と0.5%以上のリン酸系過酸化物分解剤を含有して成る請求項1に記載の鉛蓄電池用セバレータ。
3. 該パラフィン系オイルに含有する酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤との合計量が5%を超えないようにして成る請求項2に記載の鉛蓄電池用セバレータ。
4. ポリオレフィン系樹脂に、無機粉体及び有機可塑剤を混合しシート状に熔融成型した後、有機可塑剤の一部又は全部を有機溶剤で抽出

して微多孔性シートを形成した後、該微多孔性シートに酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤を含有せしめたパラフィン系オイルをその微多孔性シートの内外面に付着させたことを特徴とする鉛蓄電池用セバレータの製造法。

3 発明の詳細な説明

〔産業上の利用分野〕

本発明は、鉛蓄電池用セバレータ並びにその製造法に関する。

〔従来の技術〕

従来、ポリエチレンセバレータは公知である。その製造法は、高密度ポリエチレン樹脂に無機粉体及び有機性可塑剤を混合し、シート状に熔融成型した後、有機溶剤で可塑剤の一部又は全部を抽出して微多孔性とするにより製造されて居り、従来からポリエチレンセバレータは、耐酸化性に優れたものとされている。

〔発明が解決しようとする課題〕

然し乍ら、該ポリエチレンセバレータは、電動車用や自動車用の鉛蓄電池に組み込み使用さ

れる時は、最近、電池の使用が頻繁となり高温使用条件となった為、セパレータの使用環境が苛酷となり、かかる使用条件では、該セパレータはこれと接する陽極板より発生する発生期の酸素や二酸化鉛の酸化作用により酸化劣化し、その酸化作用は、温度が高ければ高いほど活発である。従って、該セパレータは、かかる高温下の苛酷な使用環境下では意外に早く酸化劣化し使用寿命が短縮される。一方、鉛蓄電池の陽極板の活物質は、かかる高温においては、軟化脱落を生じ易く、電池の使用寿命の短縮をもたらす。

上記従来の欠点である高温下でのセパレータの酸化による寿命の短縮を防止するため、そのセパレータの表面にパラフィン系オイルを表面保護剤として含浸させることが行われているが、これだけでは充分な酸化劣化防止効果が得られていない。

更に、パラフィン系オイル中に、フェノール系酸化防止剤を混入したものをセパレータに含

浸してみた所、セパレータの高温環境下での酸化劣化防止効果は成る程度認められたが、陽極活物質の接触による酸化劣化は防止できないと共に陽極活物質の軟化脱落を回避できず、従って、電池寿命の短縮は不可避であった。

〔課題を解決するための手段〕

本発明は、上記従来の不都合を解消し、耐高温酸化性の向上した而も鉛蓄電池の陽極活物質の高温軟化脱落防止機能を備えた鉛蓄電池用セパレータを提供するもので、合成樹脂製微多孔性シートの内外面に、酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤とを含有するパラフィン系オイルを付着せしめて成る。

更に、本発明は、上記本発明の酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤の両剤を含有する鉛蓄電池用セパレータを確実に製造し得る鉛蓄電池用セパレータの製造法を提供するもので、ポリオレフィン系樹脂に、無機粉体及び有機可塑剤を混合しシート状に溶融成型した後、有機可塑剤の一部又は全部を有機溶剤で抽出して微多孔

性シートを形成した後、該微多孔性シートに酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤を含有せしめたパラフィン系オイルをその微多孔性シートの内外面に付着させたことを特徴とする。

〔作用〕

本発明の鉛蓄電池用セパレータは、そのシートの微孔内面並びにそのシート外面は、酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤を含有するパラフィン系オイルで被覆されているので、電池内において、陽極板の活物質、即ち、過酸化物に対しそのオイル自体がセパレータシート面との接触を防止し、同時にその含有する酸化防止剤とリン酸系過酸化物の相剋効果によって、セパレータシートの高温における酸化並びに連鎖的酸化を良好に防止し、セパレータシートの高温酸化劣化消耗を防止されるばかりでなく、特に、そのリン酸系過酸化物分解剤により陽極活物質、即ち、二酸化鉛の軟化、即ち、結晶の微細化、これに伴う活物質の脱落を積極的に防止でき、従って、電池寿命を著しく延長できる。

この場合、パラフィン系オイル中に含有する酸化防止剤は該オイルに対し0.5%以上、リン酸系過酸化物分解剤も0.5%以上を含有することが望ましく、その両者の合計量が5%を超えないように限定することが自己放電の防止上特に好ましい。このような比較的多量の両剤を含有するオイルを確実に微多孔性シートの内外面に付着せしめたセパレータを製造するには、前記の製造法に記載のように、成形シートを有機溶剤で有機可塑剤の一部又は全部を除去して微多孔性シートとした後に、該シートに該両剤を所望量含有せしめたパラフィン系オイル付着させることにより達成される。

〔実施例〕

次に、本発明実施例につき説明する。

本発明セパレータは、合成樹脂製微多孔性シートを主体とするが、その合成樹脂は一般に、耐酸化性が良いとされるポリオレフィン系樹脂、代表的には、ポリエチレン、就中、高密度ポリエチレンが比較的硬質で肉薄強靱なセパレータ

シートを得るに好ましい。これを溶融成形し、微多孔性シートとするには、例えば、これにDOPなどの有機性可塑剤に珪酸微粉体などの耐酸化性無機粉体とを適当な割合で混合し、加熱溶融したものを押し出し成形などによりシート状に成形した後、これに公知の任意の有機溶剤でその可塑剤の一部又は全部を抽出させて、その後微多孔の形成された高密度ポリエチレンシートを作製する。本発明は、かかる微多孔性シートの微多孔内面及びシートの外面に、酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤とを含有せしめたパラフィン系オイルを付着させて成る鉛蓄電池用セパレータを構成することを特徴とするが、その製造法としては、前記の微多孔性シートを作製後、これを前記の両剤含有のパラフィン系オイル中に所望時間浸漬し、或いはこれを該シートの外面から噴霧器により均一にその所定量を吹き付けたり、或いは塗付ロールにより塗着させる等によって、その微多孔性シート内に均一に含浸せしめる。この場合、前記の両剤

含有のパラフィン系オイルを適当な溶剤で適当な温度に希釈し、該微多孔性シートに含浸せしめた後、比較的低温で該溶剤を乾燥させて所定量の該オイルを付着せしめ本発明のセパレータを製造することができる。

而して、かかる本発明のセパレータを常法に従って、鉛蓄電池の組み立てに当たり、その陰陽極板間に介在させて極板群としたものを電槽内に収容することにより下記に明らかにするように耐高温酸化性で長寿命の鉛蓄電池を提供することができる。

尚、上記の微多孔性ポリエチレンシートを作製するに当たり、その製造過程において、ポリエチレンがその加熱溶融成形時に熱酸化劣化することを防止するため、その配合原料中に酸化防止剤を添加しておくことが好ましい。然し乍ら、該酸化防止剤は、爾後の有機溶剤による可塑剤の抽出工程で溶出されてしまい、得られる微多孔性シート中には、その痕跡量が残存する程度であるので、これをこのまゝ鉛蓄電池用セ

パレータとして使用した場合、陽極板よりの発生期の酸素や二酸化鉛によりその表面の酸化並びにその内部への連鎖的酸化が不可避であり、酸化消耗してその厚さが薄くなり所々に亀裂が生じたり、貫通孔を生ずるなどの酸化劣化をもたらす。鉛蓄電池は内部短絡現象を起こし寿命が尽きる。特に、電池内の温度が高温の繰り返しとなる様な使用条件では、更に酸化劣化は促進し、電池の短寿命をもたらす。そこで、そのセパレータに酸化防止作用のあるパラフィン系オイルを付着させたり、酸化防止剤のみを含有させたパラフィン系オイルを付着させたりしてその酸化防止を試みた。その結果、ある程度のセパレータの酸化防止効果は得られたが、陽極板の活物質の軟化脱落を生じ、又その活物質にセパレータが接触酸化することは避けられず、結局、電池に短寿命をもたらした。本発明によれば、種々検討の結果、酸化防止剤と、特にリン酸系過酸化物分解剤との併存により、鉛蓄電池が高温に晒されてもセパレータの酸化防止効

果に加え、陽極板の活物質の軟化脱落が少なくなり、これによって電池の寿命延長、具体的には高温でのSAB寿命の増大をもたらすことを知見した。

本発明において、酸化防止剤としては従来から使用されている全ての種類のものが使用できるが、2, 2-メチレンビス(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-チオビス(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)など電池に無害なフェノール系の酸化防止剤を用いることが好ましい。

又、本発明による過酸化物分解剤は、特にTNPの如きリン酸系のものでなければならず、チオサルファイド系の如き非リン酸系過酸化物分解剤では、活物質の軟化、脱落防止ができないことが分った。

次に、本発明の特徴を下記の比較試験を通して明らかにする。

高密度ポリエチレン(重量平均分子量約20万)

を主体とし、これに珪酸微粉体と有機性可塑剤としてパラフィン系オイルとを該ポリエチレンに対し夫々100重量%及び400重量%を配合し、その加熱溶融混合物を押し出し成形機により、厚さ0.5mmのシートに成形し、その成形シートを例えば、有機溶剤中を通過させて有機性可塑剤の一部又は全部を抽出後、加熱乾燥して微多孔性シートを得た。別個に、下記表1に示すように、酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤との配合比を色々と変えて含有させた夫々のパラフィン系オイル、酸化防止剤と非リン酸系過酸化物分解剤とを含有させたパラフィン系オイルを調製したものを前記の微多孔性シートに、該シート重量に対し前記の各オイルを10%と20%付着させたものを作製した。更に、比較のため、微多孔性シートにパラフィン系オイルだけを20%付着させた微多孔性シートを作製した。

表 1

セバレータ サンプルNo.	パラフィン系オイル中の含有量			オイル付着量
	酸化防止剤 (%)	過酸化物分解剤		
		リン酸(X)	非リン酸(X)	
1	0.1	0.1	—	20
2A	0.5	0.5	—	10
2B	0.5	0.5	—	20
3A	1.0	1.0	—	10
3B	1.0	1.0	—	20
4A	1.0	4.0	—	10
4B	1.0	4.0	—	20
5	2.0	1.0	—	20
6	3.0	1.0	—	20
7	4.0	1.0	—	20
8	5.0	—	—	20
9	—	4.0	—	20
10	—	—	4.0	20
11	1.0	—	4.0	20
12	—	—	—	—

上記のサンプルNo.1～No.12の各鉛蓄電池用セバレータを使用し、夫々の鉛蓄電池用陰極板と陽極板と積層して極板群を組み、夫々の自動車用鉛蓄電池を作り、その夫々のセバレータの対応する試験電池サンプルNo.1'～No.12'の5時間率容量、C.C.A.、過充電寿命、65℃S.A.E寿命につき夫々試験した。その測定結果を下記表2に示す。

表 2

鉛蓄電池 サンプルNo.	5時間率容量 (A.h)	C.C.A. (A)	過充電寿命 (回数)	65℃S.A.E (回数)
1'	28.5	293	4	2500
2A	28.5	294	6	2900
2B	28.5	293	6	3000
3A	28.5	292	8	3250
3B	28.3	295	8	3500
4A	28.3	290	8	3300
4B	28.5	295	8	3400
5	28.5	295	6	2950
6	28.5	294	6	2900
7	28.5	294	6	2900
8	28.4	293	5	2550
9	28.4	294	5	3000
10	28.5	294	5	2500
11'	28.5	294	6	2500
12	28.5	294	4	2400

上記の表1及び表2から明らかなように、セバレータシートに酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤を付着させた本発明のセバレータNo.2A…No.7を使用した試験電池No.2A'…No.7'は、従来のセバレータNo.1'及びNo.12'に比し、過充電寿命及び65℃S.A.E寿命共に著しい延長効果が認められた。又、対比試験である酸化防止剤のみを含有したオイルを付着せしめたセバレータNo.8を使用した電池No.8'では、表2に見られるように、これら両寿命の延長効果は認められず、又、リン酸系過酸化物分解剤のみを含有したオイルを付着せしめたセバレータNo.9を使用した電池No.9'では、同表に見られるように、S.A.E寿命の改善は見られたが、過充電寿命の延長効果は殆ど認められず、これに加え、試験終了後の当該電池を分解し、そのセバレータを点検した所、セバレータは酸化劣化を受けており、そのシートの厚さは薄くなり、その所々に亀裂が認められた。又、非リン酸系過酸化物分解剤の効果を検べるため、これのみを含有したオイル

を付着せしめたセバレータNo 10及びこれと酸化防止剤の併用効果を検べるため、これらを含むしたオイルを付着せしめたセバレータNo 11を夫々使用した電池No 10及びNo 11では、同表に見られるように、S A E 寿命の延長効果が全く認められなかった。その上、これら電池No 10及びNo 11のセバレータの酸化劣化が前記のサンプルNo 8 (No 8) の場合と同様に認められた。

表には示さなかったが、これら全てのセバレータサンプル及び試験電池について、これらセバレータと接触していた陽極板について活物質の軟化、脱落の有無を点検した所、従来のセバレータNo 1 及びNo 12及び比較セバレータNo 8 ~ No 11を使用したものでは全て軟化、脱落現象が認められたが、これに対し、本発明の酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤を併用付着せしめた全てのセバレータNo 2 ~ No 7を使用したものは、セバレータの酸化劣化は全く認められず、而もこれと接触する陽極板の活物質の軟化、脱落も全く認められなかった。特に、サンプルNo

3 A、3 B、4 A、4 Bのようにセバレータシートにオイル中に両剤を夫々含有せしめたものを着せしめるときは、過充電寿命8回、S A E 寿命3000以上と言う極めて優れた寿命延長効果をもたらすことが判った。

〔発明の効果〕

このように本発明によるセバレータは、酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤を含有するパラフィン系オイルを付着させた合成樹脂製微多孔性シートから成るので、これを鉛蓄電池に使用するときには、特に、その電池を高温下で使用されてもセバレータの酸化劣化がなく、而も、これと接する陽極板の陽極活物質の軟化、脱落が防止され、高温における鉛蓄電池の充放電サイクル寿命の著しい延長をもたらす等の効果を有する。又、かゝる本発明のセバレータを製造するに当たり、その微多孔性シートの製造後に、酸化防止剤とを含有したパラフィン系オイルを付着させるようにしたので、確実に所望量の酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤をセバレー

タの内外面に付着せしめることができる効果をもたらす。

特許出願人 日本無機株式会社

代理人 北村和男

手続補正書 (自発)

平成1年3月30日

特許庁長官 吉田文毅殿

1 事件の表示

昭和63年特許願第309711号

2 発明に係る物品

鉛蓄電池用セバレータ並にその製造法

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

日本無機株式会社

4 代理人 〒113

東京都文京区湯島3丁目1番2-201号

ルシエル湯島 電話 03(837)5077

6432 弁理士 北村和男

5 補正命令の日付

6 補正の対象

明細書の特許請求の範囲の欄

7 補正の内容

(1)明細書第1頁の特許請求の範囲の欄に記載に誤記がありましたので、その特許請求の範囲の欄に記載を添付別紙の通り訂正します。

方式
審査

2 特許請求の範囲

を特徴とする鉛蓄電池用セパレータの製造法。

1. 合成樹脂製微多孔性シートの内外面に、酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤とを含有するパラフィン系オイルを付着せしめて成る鉛蓄電池用セパレータ。
2. 該パラフィン系オイルは、0.5%以上の酸化防止剤と0.5%以上のリン酸系過酸化物分解剤を含有して成る請求項1に記載の鉛蓄電池用セパレータ。
3. 該パラフィン系オイルに含有する酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤との合計量が5%を超えないようにして成る請求項2に記載の鉛蓄電池用セパレータ。
4. ポリオレフィン系樹脂に、無機粉体及び有機可塑剤を混合しシート状に熔融成型した後、有機可塑剤の一部又は全部を有機溶剤で抽出して微多孔性シートを形成した後、該微多孔性シートに酸化防止剤とリン酸系過酸化物分解剤を含有せしめたパラフィン系オイルをその微多孔性シートの内外面に付着させたこと